

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

GROWING METHOD OF P-TYPE GALLIUM NITRIDE

Patent Number: JP6232451
Publication date: 1994-08-19
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others: 01
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP6232451
Application Number: JP19930042125 19930205
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/205
EC Classification:
Equivalents: JP2827794B2

Abstract

PURPOSE: To furnish a growing method whereby GaN doped with a P-type dopant can be made to be of a P-type of a low resistance during the growth without necessitating any post-treatment.

CONSTITUTION: After a gallium nitride compound semiconductor expressed by a general formula $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (where $0 < x < 3$ and $3 \times 10^{20} < \text{cm}^{-3}$) is made to grow on the gallium nitride compound semiconductor.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開 号

特開平6-232451

(43)公開日 平成6年(1994)8月19日

(51)Int.Cl.

H 01 L 33/00
21/205

識別記号

庁内整理番号

F 1

C 7376-4M

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-42125

(22)出願日 平成5年(1993)2月5日

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(72)発明者 長濱 慎一

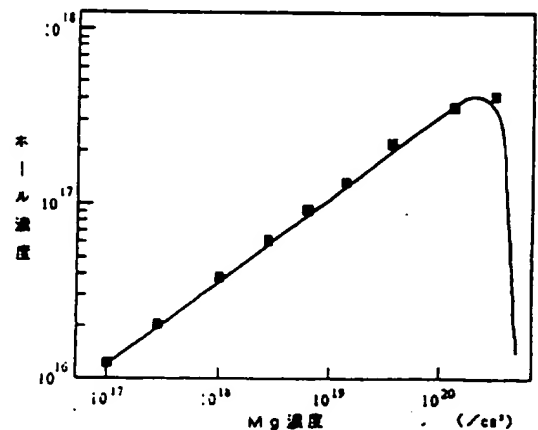
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 p型窒化ガリウムの成長方法

(57)【要約】

【目的】 p型ドーパントをドーブしたGa Nを何の後処理も必要とせず、成長中に低抵抗なp型とすることができる成長方法を提供する。

【構成】 有機金属化合物気相成長法により、一般式 $I_n X A_l Y Ga_{1-X} Y N$ (但し $0 < X < 1$, $0 \leq Y < 1$) で表される窒化ガリウム系化合物半導体を成長した後、該窒化ガリウム系化合物半導体の上に、Mgを $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ の範囲でドーブしたGa Nを成長させる。

(/ cm^3)

R009851

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機金属化合物気相成長法により、一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (但し $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$) で表される窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた後、該窒化ガリウム系化合物半導体の上に、 Mg を $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2 \sim 3 \times 10^{20}/\text{cm}^2$ の範囲でドーピングした GaN を成長させることを特徴とする p 型窒化ガリウムの成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される窒化ガリウムの成長方法に関し、特に Mg をドーピングした低抵抗な p 型窒化ガリウムの成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等の青色発光デバイスの材料として注目されている GaN 、 GaAlN 、 InGaN 、 InAlGa 等の窒化ガリウム系化合物半導体は、有機金属化合物気相成長法（以下 MOCVD 法という。）を用いて成長できることが知られている。この方法によると、窒化ガリウム系化合物半導体は、基板を設置した反応容器内に、有機金属化合物ガスソースとして TMG（トリメチルガリウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）、TMI（トリメチルインジウム）等の III 族源のガスと、アンモニア、ヒドラジン等の V 族源のガスとを供給し、結晶成長温度をおよそ $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ の高温に保持して、基板上に成長される。さらに、窒化ガリウム系化合物半導体を n 型、i 型、あるいは p 型にするため、ドーパントガスを前記有機金属化合物ガスに混合して供給する。基板としてはサファイア、 ZnO 、 Si 、 SiC 等が知られているが、一般的にはサファイアが用いられている。n 型ドーパントとしては、 Si 、 Ge が用いられており、p 型ドーパントとしては、 Mg 、 Zn が用いられている。

【0003】 しかしながら窒化ガリウム系化合物半導体を使用した発光デバイスは未だ実用化されていない。その理由は p 型ドーパントをドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体が低抵抗な p 型とならずに、ほとんど絶縁体に近い i 型 (insulator) となるため、p-n 接合ができないからである。従って、窒化ガリウム系化合物半導体を用いた従来の青色発光デバイスは、この i 型 GaN 層を発光層とする、いわゆる MIS 構造のものしか知られていないのが実状であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 高抵抗な i 型 GaN を低抵抗な p 型とするため、例えば特開平 3-218625 号公報、特開平 2-42770 号公報、および特開平 2-257679 号公報において、 Mg 、 Zn 等の p 型ドーパントをドーピングした GaAlN に電子線を照射する

2

技術が開示されている。しかしながら、この技術では電子線の侵入深さのみ、即ち極表面しか低抵抗化できないため、p 型ドーパントをドーピングした GaAlN は必ず最上層に形成する必要がある。また、電子線を走査しながらウエハー全体を照射しなければならないため、面内均一に低抵抗化できないという問題がある。しかも、電子線照射工程は、窒化ガリウム系化合物半導体成長後に行わねばならないため、半導体素子を作成する工程において新たな工程となり、歩留を低下させる恐れがある。

10 【0005】 p 型ドーパントをドーピングした窒化ガリウム系化合物半導体を何の後処理も必要とせず、成長中に低抵抗な p 型とすることができれば、p-n 接合を有するシングルヘテロ、ダブルヘテロ構造発光素子が実現可能となり、さらに p 型層を素子内部に閉じこめた素子もできる。特に、p 型ドーパントをドーピングした二元混晶の GaN は、他の InGaN 、 AlGaIn 等の三元混晶、四元混晶窒化物半導体に比して、結晶性にも優れており、p 型層として最も実用性が高いという利点を有している。

20 【0006】 従って本発明はこのような事情を鑑み成されたものであり、p 型ドーパントをドーピングした GaN を何の後処理も必要とせず、成長中に低抵抗な p 型とすることができる成長方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 我々は MOCVD 法で p 型 GaN を成長させるにあたり、インジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体層上に、特定の p 型不純物を、特定量ドーピングしながら成長させることにより、上記目的が達成できることを新たに見だし本発明を成すに至った。即ち、本発明の p 型 GaN の成長方法は、MOCVD 法により、一般式 $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ (但し、 $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$) で表される窒化ガリウム系化合物半導体層を成長させた後、その窒化ガリウム系化合物半導体層の上に Mg を $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2 \sim 3 \times 10^{20}/\text{cm}^2$ の範囲でドーピングした GaN を成長させることを特徴とする。

40 【0008】 本発明の成長方法において、有機金属化合物ガスソースとして、例えば Ga 源として TMG、TEG（トリエチルガリウム）、 Al 源として TMA、TEA、インジウム源として TMI、TEI、 Mg 源として Cp^2Mg 等が使用できる。また MOCVD 法により InAlGaIn を成長させる場合、高温で In が分解しやすいため、 Ga 源のガスよりも多く In 源のガスを供給して、成長温度 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲とすることにより InAlGaIn が成長できる。

【0009】

【作用】 In を含む窒化ガリウム系化合物半導体の上に、特定量の Mg をドーピングした GaN を成長させると、なぜ何の後処理も必要とせず p 型になるかという、それは、 In を含まない窒化ガリウム系化合物半導体は非

3

常に硬い結晶であり、その硬い結晶の上に、同じく硬い GaN を積層しようとするれば、物理的に GaN の結晶に歪が生じてくることにより、結晶性が悪くなると考えられる。そこで In を含有する窒化ガリウム系化合物半導体を先に成長させることにより、そのインジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体層が柔らかい層となり、GaN を成長させる際の緩衝層として作用する。従って、その緩衝層の上に硬い GaN を積層しても、結晶性が悪くならないために、優れた結晶性の GaN が得られ、容易に p 型になるのである。

【0010】図2は、MgドープGaN層中のMg濃度と、そのMgドープGaN層のホール濃度との関係を示す図である。このMgドープGaNは、図1に示すMOCVD装置を用い、サファイア基板上に、2μmのGaN層と、0.1μmのIn_{0.1}Ga_{0.9}N層とを順に成長させ、そのIn_{0.1}Ga_{0.9}N層の上にMgをドープして厚さ1μm成長させたGaN層であり、Mg濃度は蛍光X線分析装置により分析した。この図に示すように、InGaNの上にMgドープGaNを成長させることにより、ホール測定が可能となり、Mg濃度が $3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ を超えると、急激にホール濃度が減少し、ホール測定不可能となる。ホール濃度は、抵抗率に反比例し、一般に抵抗率 $\rho = 1 / (p \cdot q \cdot \mu)$ (但し、 p = ホール濃度、 q = 電子素電荷 $= 1.6 \times 10^{-19}$ 、 μ = 移動度 ≈ 10) なる式で表される。従って、ホール濃度が $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上あるMgドープGaNの抵抗率は、およそ $70 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、明らかにp型特性を示していることがわかる。なお特に、図示していないが、前述の2μmのGaN層の上に、直接MgドープGaNを成長させた場合、MgドープGaNは、Mg濃度にかかわらず高抵抗なi型となり、ホール測定は不可能であった。これより、インジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体の上に成長させることにより、MgドープGaNの結晶性が極めてよくなり、容易にp型となることが確認された。

【0011】また、図3に、前記MgドープGaNにHe-Cdレーザーを照射してそのフォトルミネッセンス測定した場合に、フォトルミネッセンスのスペクトルのピーク波長と、Mg濃度との関係を示す。この図に示すように、Mg濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ より少ないと、ピーク波長は約390nm (バンドギャップエネルギー3.18eV) とほとんど変化せず、 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ を超えると波長が長波長側に变化しはじめ、 $3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上では450nm (2.75eV) とほぼ一定になる。

【0012】この結果より、我々は、インジウムを含む窒化ガリウム系化合物半導体の上に成長させたMgドープGaNのバンドモデルとして図4のようなもの考えた。即ち、Mg濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ より少ないときは、0.22eV (3.14eV-3.18eV) のM

4

gアクセプターのみがGaNのエネルギーギャップ中にできる。 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ を超えるに従い0.22eVよりも上の準位に多数のエネルギー準位ができる。しかし、Mg濃度が $3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 、即ち0.65eV (3.40eV-2.75eV) を超えるとMgアクセプター準位が何らかの原因で水素でパッシベーションされて高抵抗になると考えられる。

【0013】

【実施例】図1は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコニカル石英チューブ、7は基板である。TMG、TMI、TMA、Cp2Mg等の有機金属化合物ソースは微量のバブリングガスによって気化され、メインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。なお、特に図示していないが、各原料ガス、キャリアガスの流量は、各ガスラインに設置されたマスフローコントローラ(MFC)によって制御されている。

【0014】【実施例1】まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を真空排気した後、反応容器内を水素で十分置換する。次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持してサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0015】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア(NH₃) 4リットル/分と、TMGを 27×10^{-6} モル/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分とで流しながら、GaNバッファ層を約200オングストローム成長する。この間、コニカル石英チューブ7からは水素を10リットル/分と、窒素を10リットル/分とで流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。

【0016】GaNバッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1020℃まで上昇させる。温度が1020℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを 60×10^{-6} モル/分と流して、GaN層を約4μm成長させる。

【0017】GaN層成長後、キャリアガスを窒素に切り替え、温度を800℃まで上昇させる。800℃になったら、窒素を2リットル/分、TMGを 2×10^{-6} モル/分と、TMIを 3×10^{-6} モル/分と、シランガスを 2×10^{-9} モル/分と、NH₃を4リットル/分とで流しながら、SiドープIn_{0.1}Ga_{0.9}N層を100オ

5

ングストローム成長させる。なおこの間コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素のみとし20リットル/分で流し続ける。

【0018】SiドーブIn0.1Ga0.9N層成長後、N₂のみ流し、温度を1020℃まで上昇させる。1020℃になったら、再びTMGを 5.4×10^{-6} モル/分と、Cp2Mgを 0.5×10^{-6} モル/分と、アンモニアを4リットル/分とで流しながらMgドーブGa_{0.9}N層を1μmの膜厚で成長させる。

【0019】成長後、ウェハーを反応容器から取り出し、最上層のMgドーブGa_{0.9}NのMg濃度を測定すると $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であり、また抵抗率は $7 \Omega \cdot \text{cm}$ と明らかにp型を示した。

【0020】なお、このウェハーをそのままチップ状に加工し、青色発光ダイオードに組み込んで発光させると、順方向電流20mAにおいて、順方向電圧5V、発光波長400nm、発光出力250μWと非常に優れた特性を示した。

【0021】【実施例2】実施例1において、SiドーブInGa_{0.85}N層のインジウム組成比をIn0.15Ga0.85Nとする他は実施例1と同様にして、その上にMgドーブGa_{0.9}Nを成長させたところ、Mg濃度 $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $7 \Omega \cdot \text{cm}$ と、実施例1と同じp型特性を示した。

【0022】【実施例3】実施例1において、SiドーブInGa_{0.75}N層のインジウム組成比をIn0.25Ga0.75Nとする他は同様にして、その上にMgドーブGa_{0.9}Nを成長させたところ、Mg濃度 $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $7 \Omega \cdot \text{cm}$ と、実施例1と同じp型特性を示した。

【0023】【実施例4】実施例1において、Cp2Mgの流量を多くしてMgドーブGa_{0.9}NのMg濃度を $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ とする他は、同様にしてMgドーブGa_{0.9}Nを成長させたところ、抵抗率 $3 \Omega \cdot \text{cm}$ と、同じくp型特

6

性を示した。

【0024】【比較例】実施例1において、Ga_{0.9}N層を成長させた後、そのGa_{0.9}N層の上に、実施例1と同様の条件で直接MgドーブGa_{0.9}Nを成長させたところ、Mg濃度は実施例1と同じく $6 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であったが、非常に高抵抗なためホール測定を行うことができなかった。

【0025】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の成長方法によると、MgドーブGa_{0.9}Nを何の後処理も必要とすることなく、低抵抗なp型とすることができる。しかも、成長中にすでにp型となっているため深さ方向均一である。このためこのp型Ga_{0.9}Nを用いることがより、ダブルヘテロ構造の発光素子を容易に得ることができる。またp型層を半導体層内部に閉じこめた構造も可能となるため、レーザーダイオードも実現可能となり、その産業上の利用価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

【図2】 MgドーブGa_{0.9}N層中のMg濃度と、そのMgドーブGa_{0.9}N層のホール濃度との関係を示す図。

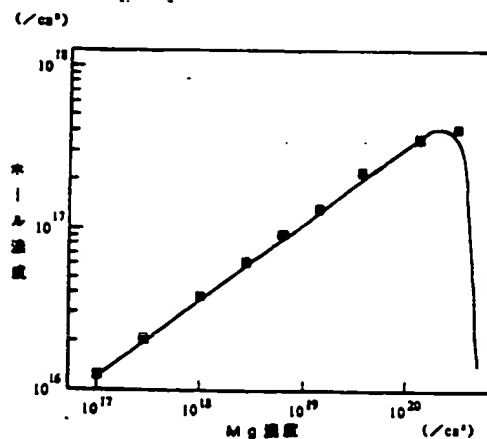
【図3】 MgドーブGa_{0.9}N層のフォトルミネッセンスのスペクトルのピーク波長と、Mg濃度との関係を示す図。

【図4】 MgドーブGa_{0.9}N層のバンドモデル図。

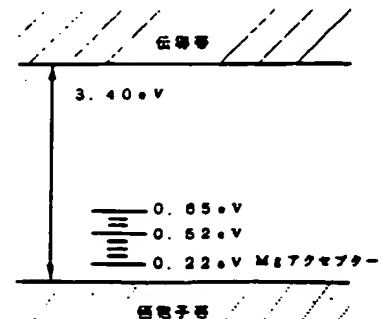
【符号の説明】

- | | |
|--------------|------------------|
| 1.....反応容器 | 2.....サセプター |
| 3.....ヒーター | 4.....制御軸 |
| 5.....石英ノズル | 6.....コニカル石英チューブ |
| 7.....サファイア板 | |

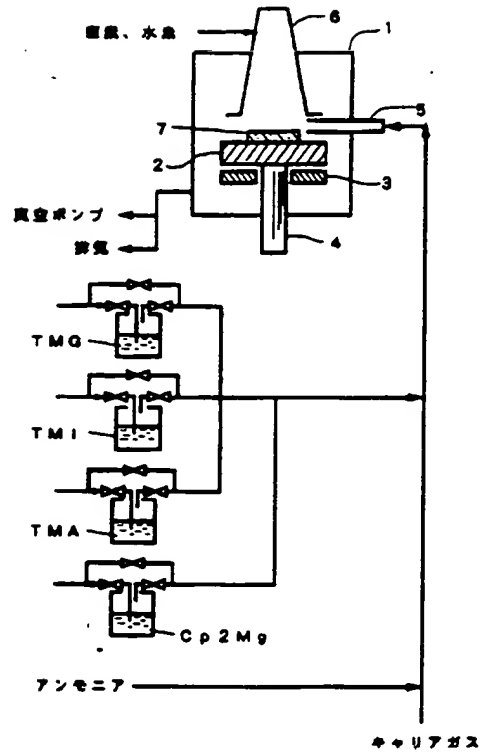
【図2】



【図4】



(図1)



(図3)

